

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-136313

(P2000-136313A)

(43)公開日 平成12年5月16日 (2000.5.16)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 L 101/10  
65/00

識別記号

F I  
C 0 8 L 101/10  
65/00

テーマコード<sup>\*</sup> (参考)  
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数12 ○L (全 18 頁)

(21)出願番号 特願平10-313557

(22)出願日 平成10年11月4日 (1998.11.4)

(71)出願人 000000044  
旭硝子株式会社  
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号  
(72)発明者 土居 孝夫  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内  
(72)発明者 渡部 崇  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内  
(72)発明者 小野口 龍夫  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 室温硬化性組成物

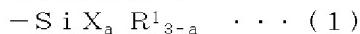
(57)【要約】

【課題】硬化性および表面耐候性に優れる室温硬化性組成物の提供。

【解決手段】3つの加水分解性基がケイ素に結合した加水分解性ケイ素基を必須成分として有する重合体(A)、および空気硬化性化合物(K)および/または光硬化性化合物(L)からなる室温硬化性組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、該重合体の一部または全部が式(1)のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体である重合体(A)、空気硬化性化合物(K)および／または光硬化性化合物(L)を必須成分とする室温硬化性組成物。



(式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1、2または3を示す。ただし、R<sup>1</sup>が複数個存在するときは、それらのR<sup>1</sup>は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは、それらのXは同じでも異なってもよい。)

【請求項2】重合体(A)の分子量が8000～5000である、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項3】重合体(A)が、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)である、請求項1または2記載の室温硬化性組成物。

【請求項4】ポリオキシアルキレン重合体(B)の分子量分布M<sub>w</sub>／M<sub>n</sub>が1.7以下である、請求項3記載の室温硬化性組成物。

【請求項5】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、開始剤の存在下、複合金属シアン化物錯体を触媒として環状エーテルを重合させて得られるポリオキシアルキレン重合体の末端に、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を導入して得られる重合体である、請求項3または4記載の室温硬化性組成物。

【請求項6】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、開始剤の存在下、環状エーテルを重合させて得られる、分子量分布M<sub>w</sub>／M<sub>n</sub>が1.7以下であるポリオキシアルキレン重合体の末端に、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を導入して得られる重合体である、請求項3、4または5記載の室温硬化性組成物。

【請求項7】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに、重合性不飽和基含有单量体(C)を重合して得られる重合体(D)を含有する、請求項3、4、5または6記載の室温硬化性組成物。

【請求項8】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに、ポリオキシアルキレン重合体(B)中で重合性不飽和基含有单量体(C)を重合して得られる重合体(D)を含有する、請求項3、4、5または6記載の室温硬化性組成物。

【請求項9】重合性不饱和基含有单量体(C)の一部または全部が、重合性不饱和基を有し、かつ、グリシジル基および／または式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する单量体である、請求項7または8記載の室温硬化性組成物。

【請求項10】重合体(A)の一部または全部が、式

(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を併有する重合体である、請求項1、2、3、5、6、7、8または9記載の室温硬化性組成物。

【請求項11】重合体(A)が、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有する重合体および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体の両方を含有する、請求項1、2、3、5、6、7、8または9記載の室温硬化性組成物。

【請求項12】重合体(A)が、加水分解性ケイ素基として式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基のみを有する重合体である、請求項1、2、3、5、6、7、8または9記載の室温硬化性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は湿分存在下で硬化する硬化性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】末端に加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体は、硬化物がゴム弾性を有するという特徴を生かし被覆組成物・密封組成物などの用途に用いられている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】末端に加水分解性ケイ素基を有する各種の重合体を硬化させてシーラント、接着剤などに使用する方法はよく知られており、工業的に有用な方法である。このような重合体のうち、特に主鎖がポリオキシアルキレンである重合体は、室温で液状であり、かつ硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーラント、接着剤などに利用する場合好ましい特性を備えている。

【0004】そのような湿分硬化性の重合体としては、特公昭61-18582、特開平3-72527や特開平3-47825に記載されている、末端に加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、伸びや柔軟性を保持するためにケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体や、特公昭58-10418および特公昭58-10430に記載されている、ケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、分子量が6000以下の比較的低分子量の重合体が知られている。

【0005】しかしながら、このような重合体は接着剤の用途などや低温で使用する場合など、特に非常に速い硬化速度を必要とする場合その硬化速度は充分ではなく、また硬化後の柔軟性を出したい場合には、架橋密度を低下させる必要があり、そのため架橋密度が充分でないためにべたつき（表面タック）があり、また耐候劣化により長期的には表面にクラックが入りやすい、という問題があった。この問題を解決するために、光硬化性化

合物や空気硬化性化合物を添加する方法が特公昭62-26349、特開平1-198661、特開平2-117954、特開平3-160053、特開平5-70531、特開平5-65400、特開平5-65407、特開平7-196909、特開平8-269315などで試みられており、特に特開平5-65400、特開平5-65407には分子量分布の狭い重合体を使用する例が記載されている。しかしながら、これら公知の例は実質的には硬化性官能基としてモノアルキルジアルコキシシリル基での例が知られているにすぎず、そのような場合硬化速度を速くすることは困難であった。

【0006】以上のように、加水分解性ケイ素基を有する重合体に対して、その柔軟性や作業性を大きく悪化させることなく非常に速い硬化特性と表面耐候性が改良できる組成が望まれていた。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定の空気硬化性化合物や光硬化性化合物を用いることによる、硬化特性および表面耐候性にきわめて優れた室温硬化性組成物に関する下記の発明である。

【0008】下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、該重合体の一部または全部が式(1)のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体である重合体(A)、空気硬化性化合物(K)および/または光硬化性化合物(L)を必須成分とする室温硬化性組成物。

【0009】 $-S_i X_a R^{1_{3-a}} \dots$  (1)

(式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1、2または3を示す。ただし、R<sup>1</sup>が複数個存在するときは、それらのR<sup>1</sup>は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは、それらのXは同じでも異なってもよい。)

【0010】(重合体(A))本発明において、重合体(A)の主鎖としては、ポリオキシアルキレン、ポリエスチル、ポリカーボネート、ポリオレフィンなどが挙げられるが、本質的に主鎖がポリオキシアルキレンからなることが特に好ましい。以下、重合体(A)のうち主鎖がポリオキシアルキレンである重合体(以下、ポリオキシアルキレン重合体(B)という)について代表して説明する。

【0011】(ポリオキシアルキレン重合体(B))式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)は、たとえば特開平3-47825、特開平3-72527、特開平3-79627などに提案されている。ポリオキシアルキレン重合体(B)は以下に述べるように、官能基を有するポリオキシアルキレン重合体を原料とし、その末端に有機基を介してまたは介さずして加水分解性ケイ素基を導入して製造されることが好ましい。

【0012】原料ポリオキシアルキレン重合体としては、触媒の存在下かつ開始剤の存在下、環状エーテルなどを反応させて製造される水酸基末端のものが好ましい。開始剤としては1つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物などが使用できる。環状エーテルとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド、テトラヒドロフランなどが挙げられる。触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物などのアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒などが挙げられる。

【0013】本発明においては、原料ポリオキシアルキレン重合体として分子量8000~50000の高分子量のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。したがってアルカリ触媒などを用いて製造した比較的低分子量のポリオキシアルキレン重合体に塩化メチレンなどの多ハロゲン化合物を反応させることにより多量化して得られるポリオキシアルキレン重合体や複合金属シアン化物錯体触媒を用いて製造したポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。

【0014】また、特に重量平均分子量( $M_w$ )および数平均分子量( $M_n$ )の比 $M_w/M_n$ が1.7以下のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましく、 $M_w/M_n$ は1.6以下であることがさらに好ましく、 $M_w/M_n$ は1.5以下であることが特に好ましい。

【0015】本発明の加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)はこのようなポリオキシアルキレン重合体を原料としてさらに末端基を変性して加水分解性ケイ素基とすることによって得られる。原料ポリオキシアルキレン重合体の $M_w/M_n$ が小さいほど、それを原料として得られるポリオキシアルキレン重合体(B)を硬化させた場合、弾性率が同じものでも硬化物の伸びが大きく高強度となり、かつ重合体の粘度が低くなり作業性に優れる。このようなポリオキシアルキレン重合体のなかでは特に複合金属シアン化物錯体を触媒として開始剤の存在下、アルキレンオキシドを重合させて得られるものが特に好ましく、そのようなアルキレンオキシド重合体の末端を変性して加水分解性ケイ素基としたものが最も好ましい。

【0016】複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、なかでもエーテルおよび/またはアルコール錯体が好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250に記載されているものが使用できる。この場合、エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル(グライム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム)などが好ましく、錯体の製造時の取り扱いの点からグライムが特に好ましい。アルコールとしてはセブタノールが好ましい。

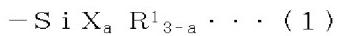
【0017】原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2以上が好ましい。硬化物特性として柔軟性を大き

くしたい場合には原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2または3が特に好ましい。良好な接着性や硬化性を得る場合には原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は3~8が特に好ましい。

【0018】原料ポリオキシアルキレン重合体としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレンおよび2種以上の環状エーテルの共重合物が挙げられる。

【0019】特に好ましい原料ポリオキシアルキレン重合体は2~6価のポリオキシプロピレンポリオールであり、特にポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールである。また、下記(イ)や(ニ)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン重合体も使用できる。

【0020】該ポリオキシアルキレン重合体(B)は、分子鎖の末端または側鎖に下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する。



(式(1)中、R<sup>1</sup> R<sup>1</sup>は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、aは1、2または3である。ただし、R<sup>1</sup>が複数個存在するときはそれらのR<sup>1</sup>は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときはそれらのXは同じでも異なってもよい。)

【0021】式(1)で表される加水分解性ケイ素基は、通常有機基を介して、原料ポリオキシアルキレン重合体に導入される。すなわち、ポリオキシアルキレン重合体(B)は式(2)で表される基を有することが好ましい。



(式(2)中、R<sup>0</sup>は2価の有機基、R<sup>1</sup>、X、aは上記に同じ。)

【0022】式(1)、(2)中R<sup>1</sup>は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などである。R<sup>1</sup>が複数個存在するときはそれらのR<sup>1</sup>は同じでも異なってもよい。

【0023】Xにおける加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシリオキシ基、アルケニルオキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基などが挙げられる。

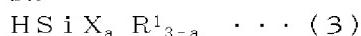
【0024】これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。好ましいXとしては炭素数4以下のアルコキシ基やアルケニルオキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、ブロボキシ基またはプロペニルオキシ基が例示できる。ま

たXが複数個存在するときはそれらのXは同じでも異なってもよい。

【0025】aは1、2または3である。重合体1分子中の加水分解性ケイ素基の数は1~8が好ましく、2~6が特に好ましい。

【0026】原料ポリオキシアルキレン重合体へ加水分解性ケイ素基を導入する方法は特には限定されないが、たとえば以下の(イ)~(ニ)の方法で導入できる。

【0027】(イ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に、オレフィン基を導入した後、式(3)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。

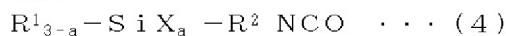


(式(3)中、R<sup>1</sup>、X、aは前記に同じ。)

【0028】オレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物を、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合などにより結合させる方法が挙げられる。アルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより原料ポリオキシアルキレン重合体の側鎖にオレフィン基を導入する方法も使用できる。

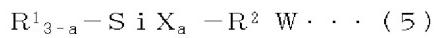
【0029】また、ヒドロシリル化合物を反応させる際には、白金系触媒、ロジウム系触媒、コバルト系触媒、パラジウム系触媒、ニッケル系触媒などの触媒を使用できる。塩化白金酸、白金属、塩化白金、白金オレフィン錯体などの白金系触媒が好ましい。また、ヒドロシリル化合物を反応させる反応は、30~150°C、好ましくは60~120°Cの温度で数時間行うことが好ましい。

【0030】(ロ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に式(4)で表される化合物を反応させる方法。



(式(4)中、R<sup>1</sup>、X、aは前記に同じ。R<sup>2</sup>は炭素数1~17の2価炭化水素基。) 上記反応の際には、公知のウレタン化触媒を用いてもよい。また上記反応は20~200°C、好ましくは50~150°Cの温度で数時間行うことが好ましい。

【0031】(ハ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にトリエンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(5)で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。



(式(5)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれる活性水素含有基。)

【0032】(二) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にオレフィン基を導入した後、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である式(5)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0033】Wがメルカプト基である式(5)で表されるケイ素化合物としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、などが挙げられる。

【0034】上記反応の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって反応させてもよい。重合開始剤としては、たとえばパーオキシド系、アゾ系、またはレドックス系の重合開始剤や金属化合物触媒などが挙げられる。重合開始剤としては具体的には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、7-アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネートなどが挙げられる。また上記反応は20~200°C、好ましくは50~150°Cで数時間~数十時間行うことが好ましい。

【0035】(主鎖がポリオキシアルキレン重合体以外である場合) 重合体(A)の主鎖が、ポリエステル、ポリカーボネートの場合、それぞれ水酸基末端のポリエステル、水酸基末端のポリカーボネートを原料として、ポリオキシアルキレン重合体(B)と同様の製法で製造できる。

【0036】主鎖がポリオレフィンの場合、ポリブタジエンポリオールや水添ポリブタジエンポリオールなどの水酸基末端のポリオレフィンを原料としてポリオキシアルキレン重合体(B)と同様の製法で製造できる。また、1, 4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンを開始剤とし三塩化ホウ素を触媒としイソブチレンを重合させた後、脱塩化水素反応させて製造した、末端にイソプロペニル基を有するイソブチレン系重合体を原料として、ポリオキシアルキレン重合体(B)と同様の製法で製造できる。

【0037】(式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基) 本発明における重合体(A)は一部または全部が「式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基」(以下、「加水分解性ケイ素基(E)」という)を有する重合体であることを要する。

【0038】「加水分解性ケイ素基(E)」としては、式(1)中のXが炭素数4以下のアルコキシ基である基、すなわち、炭素数4以下のアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基が特に好ましい。トリアルコキシシリル基を有する重合体は非常に反応性が高く、特に初期の硬化速度が非常に速い。

【0039】通常、式(1)で表される加水分解性ケイ素基における加水分解反応においては、水との反応によりシラノール基を発生し( $-S_i X + H_2 O \rightarrow -S_i OH + HX$ で表されるシラノール基発生反応)、さらに生じたシラノール基どうしが縮合、またはシラノール基と加水分解性ケイ素基を縮合してシロキサン結合を生じる反応(縮合反応)によって進むと考えられている。いったんシラノール基が発生した後は、縮合反応は順調に進むと考えられる。トリアルコキシシリル基は、アルキルジアルコキシシリル基またはジアルキルアルコキシシリル基と比較して、シラノール基発生反応の初期における反応速度がきわめて速い。したがって、本発明の硬化性組成物は、短時間で充分な強度特性を発現し、特に接着性発現に至るまでの時間が短いという効果を有すると考えられる。

【0040】またトリアルコキシシリル基のうち、炭素数が小さいアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基の方が、炭素数の大きいアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基よりもシラノール基発生反応の初期における反応速度が速いため好ましく、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基がより好ましく、トリメトキシシリル基がシラノール基発生反応の初期における反応速度がきわめて速いため最も好ましい。したがって、「加水分解性ケイ素基(E)」としてはトリメトキシシリル基であることが最も好ましい。また、重合体(A)中の、式(1)で表される加水分解性ケイ素基中における加水分解性ケイ素基(E)の割合は、用途、必要とする特性などに応じて変えうる。

【0041】重合体(A)が、該加水分解性ケイ素基として加水分解性ケイ素基(E)のみを有する重合体である場合、すなわち、重合体(A)における式(1)で表される加水分解性ケイ素基のはば100% (すなわち80~100%) が加水分解性ケイ素基(E)である場合には、硬化速度が大きいという効果があり、接着性発現に至る硬化性が特に優れた室温硬化性組成物が得られる。この場合、式(1)で表される加水分解性ケイ素基(E)の90~100%、特に95~100%が、加水分解性ケイ素基(E)であることが好ましい。

【0042】また、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(E)が混在している場合には、良好な伸び特性と速硬化性を両立しうる室温硬化性組成物が得られる。

【0043】この場合、重合体(A)における、式(1)で表される全加水分解性ケイ素基中の加水分解性ケイ素基(E)の割合が5~80%であることが好ましい。この割合を任意に変えることにより要求に応じた特性を自由に制御できる。すなわち加水分解性ケイ素基(E)の割合が5~50%のときは、硬化性を向上させるとともにシーラントなどで必要とされる良好な伸び特性や柔軟性を提供できる。また加水分解性ケイ素基

(E) の割合が 50~80% のときは、弹性接着剤などに必要とされる伸び特性を充分に確保できかつ飛躍的に硬化性を改善できる。

【0044】また、式(1)で表される加水分解性ケイ素基において加水分解性ケイ素基(E)以外の加水分解性ケイ素基は式(1)中のaが2の加水分解性ケイ素基であることが特に好ましい。炭素数4以下のアルコキシ基を有するジアルコキシアルキルシリル基であることが特に好ましい。ジメトキシメチルシリル基が最も好ましい。

【0045】式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(E)が混在した、重合体(A)を得る方法には、たとえば、下記の方法(ホ)、(ヘ)があり、(ホ)、(ヘ)の方法を併用してもよい。

(ホ) 重合体(A)として、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および加水分解性ケイ素基(E)を併有する重合体を使用する。

(ヘ) 重合体(A)として、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)および加水分解性ケイ素基(E)を有する重合体(A)の両方を使用する。

【0046】本発明における重合体(A)の分子量は、その使用される用途に応じて適当な値を選択できるが、重合体(A)の分子量は8000~50000であることが好ましい。

【0047】柔軟性が重視されるシーラントなどの用途には、分子量8000~50000の重合体が好ましい。分子量は、8000~25000であることが特に好ましく、12000~20000であることが最も好ましい。また強度が要求される接着剤などの用途には、分子量8000~30000の重合体が好ましい。8000より低い場合は硬化物が脆いものとなり30000を超える場合は高粘度のため作業性が著しく悪くなる。分子量は8000~20000であることがより好ましく、12000~20000であることが特に好ましい。

【0048】(重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D))重合体(A)を必須成分とする、室温硬化性組成物は硬化性に優れる。本発明においては、重合体(A)のうち、ポリオキシアルキレン重合体(B)を使用する場合は、ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を含有することが好ましい。重合体(D)を含有することにより、硬化反応の初期段階における接着性付与の効果、すなわち、接着強度を発現するまでの時間がきわめて短くなる効果が得られる。

【0049】重合性不飽和基含有単量体(C)の代表的なものとしては、たとえば下記式(6)で示される化合

物が挙げられるが、これらに限定されない。



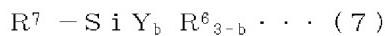
(式中、R、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基である。)

【0050】R、R<sup>5</sup>における有機基としては炭素数1~10の1価の置換または非置換の炭化水素基であることが好ましい。R、R<sup>5</sup>はそれぞれ水素原子であることがより好ましい。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>における有機基は炭素数1~10の1価の置換または非置換の炭化水素基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、シアノ基含有基、アルケニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、ピリジル基、グリシジルオキシ基またはグリシジルオキシカルボニル基であることが好ましい。R<sup>3</sup>は水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~10の1価の置換または非置換の炭化水素基であることが特に好ましい。

【0051】重合性不飽和基含有単量体(C)の具体例としては、スチレン、α-メチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジルなどのアクリル酸、メタクリル酸またはそのエステル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアクリル系単量体；アクリロニトリル、2,4-ジシアノブテン-1などのシアノ基含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル系単量体；ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどのジエン系単量体；ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのグリシジル基含有単量体；およびこれら以外のオレフィン、不飽和エステル類、ハロゲン化オレフィン、ビニルエーテルなどが挙げられる。

【0052】重合性不飽和基含有単量体(C)は1種のみを使用してもよく2種以上を併用してもよい。シアノ基含有単量体、グリシジル基含有単量体またはスチレン系単量体を用いた場合、特にアクリロニトリル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートまたはスチレンを用いた場合には、さらに優れた接着性や機械物性を発現しうるので好ましい。また、特に硬化後にゴム弾性を要する場合には、アクリル酸エステルを用いるのが好ましい。

【0053】重合性不飽和基含有単量体(C)として式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体を使用できる。このような加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体としては特に下記式(7)で表される化合物が好ましい。



(式(7)中、R<sup>7</sup>は重合性不飽和基を有する1価の有機基であり、R<sup>6</sup>は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、Yは水酸基または加水分解性基であり、bは1、2または3である。ただし、R<sup>6</sup>が複数個存在するときはそれらのR<sup>6</sup>は同じでも異なってもよく、Yが複数個存在するときはそれらのYは同じでも異なってもよい。)

【0054】加水分解性ケイ素基を有する重合性单量体としては、加水分解性ケイ素基を有するビニル单量体、加水分解性ケイ素基を有するアクリル单量体などが挙げられる。具体的には下記のものが挙げられ、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタククリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0055】ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、トリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシランなどのビニルシラン類、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタククリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタククリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタククリロイルオキシプロピルトリエトキシシランなどのアクリロイルオキシシラン類、メタクリロイルオキシシラン類など。

【0056】これらの他にも、たとえばケイ素原子を2～30個有するポリシロキサン化合物であって炭素一炭素2重結合および加水分解性基と結合したケイ素原子を併有する化合物も加水分解性ケイ素基を有する重合性单量体として使用できる。

【0057】上記の加水分解性ケイ素基を有する重合性单量体は1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。加水分解性ケイ素基を有する重合性单量体を用いる場合、この单量体は重合性不飽和基含有单量体(C)100重量部中、0.01～20重量部用いるのが好ましい。

【0058】重合性不飽和基含有单量体(C)の一部または全部は、重合性不飽和基を有し、かつ、グリシジル基および/または式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する单量体であることが好ましい。

【0059】(重合体組成物)ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに重合体(D)を含有する場合、ポリオキシアルキレン重合体(B)と重合体(D)とからなる重合体組成物は、以下に示す(ト)～(ル)の方法で製造できる。

【0060】(ト)ポリオキシアルキレン重合体(B)とあらかじめ重合性不飽和基含有单量体(C)を重合して得られる重合体(D)を混合する方法。

(チ)ポリオキシアルキレン重合体(B)中において重合性不飽和基含有单量体(C)の重合を行う方法。

(リ)不飽和基を含有するポリオキシアルキレン重合体(F)中において重合性不飽和基含有单量体(C)の重合を行った後、重合体(F)中の残存する不飽和基を式(1)で表される加水分解性ケイ素基に変換する方法。変換方法は不飽和基に式(3)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法が好ましい。

(ヌ)ポリオキシアルキレン重合体(B)の前駆体中ににおいて重合性不飽和基含有单量体(C)の重合を行った後、前駆体をポリオキシアルキレン重合体(B)に変換する方法。

(ル)溶剤または希釈剤の存在下で重合性不飽和基含有单量体(C)の重合を行った後、ポリオキシアルキレン重合体(B)と混合し、必要に応じて次いで溶剤または希釈剤を留去する方法。

【0061】溶剤は、重合性不飽和基含有单量体(C)の種類に応じて適宜選択しうる。希釈剤としては不飽和基含有ポリオキシアルキレン重合体(F)が好ましい。重合の際、溶剤または希釈剤中に不飽和基を含有するポリオキシアルキレン重合体(F)を存在させることもできる。

【0062】重合性不飽和基含有单量体(C)重合の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって重合させてもよい。重合開始剤、重合温度、重合時間などについては、前記(ニ)で述べたのと同様である。

【0063】本発明において重合体(D)を用いる場合は、重量比でポリオキシアルキレン重合体(B)/重合体(D)が100/1～1/300となる範囲で使用されることが好ましい。100/1～1/100、さらに100/1～1/10の範囲で使用されるのが、作業性などの点で特に好ましい。

【0064】重合体(D)は、ポリオキシアルキレン重合体(B)中に、微粒子状に均一に分散していてもまた均一に溶解していてもよい。組成物の粘度や作業性を考慮した場合には微粒子状に均一に分散していることが好ましい。

【0065】本発明において重合体(A)とともに空気硬化性化合物(K)および/または光硬化性化合物(L)を使用する。空気硬化性化合物(K)の使用は初期タックの改良に効果があり、光硬化性化合物(L)の使用は耐汚染性やクラック抑制の改良に効果がある。空気硬化性化合物(K)および光硬化性化合物(L)は併用することが特に好ましい。

【0066】本発明に使用される空気硬化性化合物(K)としては、空気中の酸素により重合を起こす不饱和基を分子内に有する化合物が好ましい。具体的には、乾性油、乾性油の変性物、液状ジエン系重合体または液

状ジエン系重合体の変性油が好ましい。

【0067】乾性油としては、桐油、アマニ油、エノ油、大豆油、ひまわり油、麻実油などが挙げられる。乾性油の変性物としては、乾性油を変性して得られる各種アルキッド樹脂、乾性油と官能性ポリオキシアルキレンとの反応生成物、乾性油とイソシアネート化合物との反応生成物（ウレタン化油）、乾性油により変性されたアクリル系重合体、乾性油により変性されたエポキシ樹脂、乾性油により変性されたシリコン樹脂が挙げられる。

【0068】液状ジエン系重合体およびその変性物としては、ブタジエン、クロロプロレン、イソプレン、1, 3-ペンタジエンなどの炭素数4~8のジエン系化合物を単独重合または共重合させて得られる液状重合体、ジエン系化合物と共に重合性を有するアクリロニトリル、ステレンなどの单量体をジエン系化合物が主体となるように共重合させて得られるNBR、SBRなどの重合体、それらの各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物など）が挙げられる。

【0069】これらのうちでは乾性油、液状ジエン系重合体および液状ジエン系重合体の変性物が好ましい。乾性油が特に好ましい。空気硬化性化合物（K）は1種单独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0070】また、空気硬化性化合物（K）とともに酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤを併用すると効果が高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、2-エチルヘキサン酸コバルト、2-エチルヘキサン酸ジルコニウムなどの金属塩や、アミン化合物などが挙げられる。

【0071】空気硬化性化合物（K）を使用する場合の使用量は重合体（A）または重合体（A）と重合体（D）の合計100重量部に対して0.01~20重量部が好ましい。使用量が0.01重量部に満たないと空気硬化性化合物（K）の使用目的である初期タックの改善効果が不充分であり、20重量部を超えると硬化物の伸びなどが損なわれる。好ましい使用量は1~10重量部である。

【0072】本発明に使用される光硬化性化合物（L）とは光の作用によってかなり短時間に分子構造が化学変化をおこし硬化などの物性的変化を生ずるものである。この種の化合物としては单量体、オリゴマー、樹脂またはそれらを含む組成物など多くのものが知られており、市販されている任意のものを使用しうる。不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類またはアジド化樹脂などが代表的なものであり、不飽和アクリル系化合物が特に好ましい。

【0073】不飽和アクリル系化合物としては、アクリロイル基またはメタクリロイル基を1~数個有する单量体、オリゴマー、またはそれらの混合物が好ましく、特

にアクリロイル基を有する化合物が好ましい。より具体的には多価アルコールのジ（メタ）アクリレートなどの单量体や該单量体を重合して得られる分子量10000以下のオリゴエステルが好ましい（（メタ）アクリレートとはアクリレートとメタクリレートを示す。以下同じ）。多価アルコールのジ（メタ）アクリレートの具体例としては、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、などが挙げられる。

【0074】光硬化性化合物（L）を使用する場合の使用量は重合体（A）または重合体（A）と重合体（D）の合計100重量部に対して0.01~20重量部が好ましい。使用量が0.01重量部に満たないと光硬化性化合物（L）の使用目的である耐汚染性の改善が不充分であり、20重量部を超えると硬化物の伸びなどが損なわれる。好ましい使用量は1~10重量部である。

【0075】（室温硬化性組成物）本発明の室温硬化性組成物は、下記の添加剤を含むことも可能である。以下、添加剤について説明する。

【0076】（充填剤）充填剤としては公知の充填剤が使用できる。充填剤の使用量は重合体（A）または重合体（A）と重合体（D）の合計100重量部に対して0.001~1000重量部、特に50~250重量部が好ましい。充填剤の具体例としては以下のものが挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0077】表面を脂肪酸または樹脂酸系有機物で表面処理した炭酸カルシウム、該炭酸カルシウムをさらに微粉末化した平均粒径1μm以下の膠質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径1~3μmの軽質炭酸カルシウム、平均粒径1~20μmの重質炭酸カルシウムなどの炭酸カルシウム類、フュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバーン、ガラスバーン、木粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、くるみ穀粉、もみ穀粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末などの粉体状充填剤。石綿、ガラス纖維、ガラスフィラメント、炭素纖維、ケブラー纖維、ポリエチレンファイバーなどの纖維状充填剤。

【0078】（可塑剤）可塑剤としては公知の可塑剤が使用できる。可塑剤の使用量は重合体（A）または重合体（A）と重合体（D）の合計100重量部に対して0.001~1000重量部が好ましい。可塑剤の具体例としては以下のものが挙げられる。

【0079】フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、

フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル類。アジピン酸ジオクチル、コハク酸ビス(2-メチルノニル)、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル。ベンタエリスリトールエステルなどのアルコールエステル類。リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジルなどのリン酸エステル類。エポキシ化大豆油、4,5-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシステアリン酸ベンジルなどのエポキシ可塑剤。塩素化パラフィン。2-塩基酸と2価アルコールとを反応させてなるポリエステル類などのポリエステル系可塑剤。ポリオキシプロピレングリコールやその誘導体などのポリエーテル類、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリスチレンなどのスチレン系のオリゴマー類、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブタジエンなどのオリゴマー類などの高分子可塑剤。

【0080】(硬化促進触媒)本発明における硬化性組成物を硬化させる際には加水分解性基含有ケイ素基の硬化反応を促進する硬化促進触媒を使用してもよい。具体的な例としては下記の化合物が挙げられる。それらの1種または2種以上が使用される。硬化促進触媒は重合体

(A) または重合体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対して0.001~10重量部使用することが好ましい。

【0081】アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、ビスマストリス-2-エチルヘキソエートなどの金属塩、リン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸などの酸性化合物、ブチルアミン、ヘキシリルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミンなどの脂肪族モノアミン、エチレンジアミン、ヘキサンジアミンなどの脂肪族ジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンなどの脂肪族ポリアミン類、ピペリジン、ピペラジンなどの複素環式アミン類、メタフェニレンジアミンなどの芳香族アミン類、エタノールアミン類、トリエチルアミン、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミンなどのアミン化合物。2-エチルヘキサン酸スズ、ナフテン酸スズ、ステアリン酸スズなどの2価のスズ化合物と上記アミン類の混合物。

【0082】ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレートおよび下記のカルボン酸型有機スズ化合物およびこれらのカルボン酸型有機スズ化合物と上記のアミン類との混合物。 $(n-C_4H_9)_2Sn(OOCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(OOCOCH=CHCOOC_4H_9-n)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OOCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OOCOCH=CHCOOC_4H_9-n)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OOCOCH=CHCOOC_8H_{17}-isoo)_2$ 。

【0083】下記の含硫黄型有機スズ化合物。 $(n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COO)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CH_2COO)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOCH_2CH_2OCOCH_2S)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17}-isoo)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17}-isoo)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17}-n)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2SnS$ 。

【0084】 $(n-C_4H_9)_2SnO$ 、 $(n-C_8H_{17})_2SnO$ などの有機スズオキシド、およびこれらの有機スズオキシドとエステル化合物との反応生成物。エステル化合物としてはエチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジオクチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチルなどが挙げられる。

【0085】下記などのキレートスズ化合物およびこれらのスズ化合物とアルコキシランとの反応生成物(ただし、acacはアセチルアセトナト配位子を表す)。 $(n-C_4H_9)_2Sn(acac)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(acac)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2(C_8H_{17}O)Sn(acac)$ 。

【0086】下記のスズ化合物。 $(n-C_4H_9)_2(CH_3COO)SnOSn(OCOCH_3)(C_4H_9-n)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2(CH_3O)SnOSn(OCH_3)(C_4H_9-n)_2$ 。

【0087】(接着性付与剤)さらに接着性を改良する目的で接着性付与剤が用いられる。これらの接着性付与剤としては(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類、アミノ基含有シラン類、メルカプト基含有シラン類、エポキシ基含有シラン類、カルボキシル基含有シラン類などのシランカップリング剤が挙げられる。

【0088】(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類としては、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0089】アミノ基含有シラン類としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-(N-ビニルベンジル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0090】メルカプト基含有シラン類としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカブ

トプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

【0091】エポキシ基含有シラン類としては、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0092】カルボキシル基含有シラン類としては、2-カルボキシエチルトリエトキシシラン、2-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(N-カルボキシルメチル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0093】また2種以上のシランカップリング剤を反応させて得られる反応物を用いてもよい。反応物の例としてはアミノ基含有シラン類とエポキシ基含有シラン類との反応物、アミノ基含有シラン類と(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類との反応物、エポキシ基含有シラン類とメルカプト基含有シラン類の反応物、メルカプト基含有シラン類どうしの反応物などが挙げられる。これらの反応物は該シランカップリング剤を混合し室温～150℃の温度範囲で1～8時間攪拌することによって容易に得られる。

【0094】上記の化合物は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。シランカップリング剤の使用量は重合体(A)、または重合体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対して0～30重量部が好ましい。

【0095】接着性付与剤として、エポキシ樹脂を添加してもよい。また必要に応じてさらにエポキシ樹脂硬化剤を併用してもよい。本発明の組成物に添加しうるエポキシ樹脂としては、一般的のエポキシ樹脂が挙げられる。具体的には以下のものが例示できる。使用量は重合体(A)、または重合体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対して0～100重量部が好ましい。

【0096】ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA-グリシジルエーテル型エポキシ樹脂などの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA-プロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、4-グリシジルオキシ安息香酸グリシジル、フタル酸ジグリシジル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルなどのジグリシジルエステル系エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジル-o-

トライジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などの不飽和重合体のエポキシ化物などの一般に使用されているエポキシ樹脂やエポキシ基を含有するビニル系重合体など。

【0097】また本発明の組成物に上記エポキシ樹脂の硬化剤(または硬化触媒)を併用してもよい。このような硬化剤としては一般に用いられるエポキシ樹脂用硬化剤が挙げられる。具体的には以下のものが例示できる。使用量はエポキシ樹脂に対して0.1～300重量部が好ましい。

【0098】トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどのアミン類またはそれらの塩類、またはケチミン化合物などのブロックドアミン類、ポリアミド樹脂、イミダゾール類、ジアンジアミド類、三フッ化ホウ素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ピロメリット酸無水物などのカルボン酸無水物、フェノキシ樹脂、カルボン酸類、アルコール類、エポキシ基と反応しうる基を平均して分子内に少なくとも1個有するポリアルキレンオキシド系重合体(末端アミノ化ポリオキシプロピレンジコール、末端カルボキシル化ポリオキシプロピレンジコールなど)、末端が水酸基、カルボキシル基、アミノ基などで修飾されたポリブタジエン、水添ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル系重合体などの液状末端官能基含有重合体など。

【0099】(溶剤) また本発明の組成物を硬化性組成物として用いる場合、粘度の調整、組成物の保存安定性向上を目的として、溶剤を添加することもできる。溶剤の使用量は重合体(A)、または重合体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対して0.001～500重量部が好ましい。

【0100】溶剤としては脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、エステルアルコール類、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類、エステルエーテル類を使用できる。アルコール類は、本発明の組成物を長期に保存する場合、保存安定性が向上するので好ましい。アルコール類としては、炭素数1～10のアルキルアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソペンチルアルコール、ヘキシルアルコールなどが特に好ましい。

【0101】(脱水剤) また本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性をさらに改良するために、硬化性や柔軟性に悪影響を及ぼさない範囲で少量の脱水剤を添加できる。脱水剤の使用量は重合体(A)、または重合体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対して0.001~30重量部が好ましい。

【0102】具体的には、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチルなどのオルトギ酸アルキル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチルなどのオルト酢酸アルキル、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テラエトキシシランなどの加水分解性有機シリコン化合物、加水分解性有機チタン化合物などを使用しうる。ビニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシランがコスト、効果の点から特に好ましい。

【0103】(チキソ性付与剤) また垂れ性の改善のためチキソ性付与剤を使用してもよい。このようなチキソ性付与剤としては水添ひまし油、脂肪酸アミドなどが用いられる。

【0104】(老化防止剤) また、老化防止剤としては、一般に用いられている酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤が適宜用いられる。ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、アクリレート系、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系の各化合物を適宜使用できる。

【0105】(その他) 顔料として、酸化鉄、酸化クロム、酸化チタンなどの無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料が挙げられる。

【0106】本発明の室温硬化性組成物は、シーラント、防水材、接着剤、コーティング剤などに使用でき、特に硬化物自体の充分な凝集力と被着体への動的追従性が要求される用途に好適である。

#### 【0107】

【実施例】製造例1~23で製造した重合体(P1~P23)を用いて、硬化物を作製した実施例および比較例を以下に示す。なお、部とは重量部を示す。製造例1~13において、水酸基価換算分子量とは、原料である水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の水酸基価から換算した分子量を示す。 $M_w/M_n$ はゲルパーミエーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した値である。検量線はポリオキシアルキレンポリオールを用いて作成した。製造例14~17においては、分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した。検量線はポリスチレンを用いて作成した。

【0108】(製造例1) グリセリンを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させた。水酸基価換算分子量

17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリプロピレンオキシドにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去してポリプロピレンオキシドの末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させた。未反応の塩化アリルを除去し、精製して、アリル基末端ポリプロピレンオキシドを得た(これを重合体U1とする)。残存する水酸基を水酸基価の測定法で分析したところ0.01ミリモル/gであった。重合体U1に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均2個のトリメトキシシリル基を有する重合体P1を得た。

【0109】(製造例2) プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリプロピレンオキシドを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た(残存する水酸基は0.01ミリモル/g)。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均1.3個のトリメトキシシリル基を有する重合体P2を得た。

【0110】(製造例3) ソルビトールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量15000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリプロピレンオキシドを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た(残存する水酸基は0.01ミリモル/g)。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均3.9個のトリメトキシシリル基を有する重合体P3を得た。

【0111】(製造例4) 製造例1で製造した重合体U1に対し、ヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランとトリメトキシシランとをモル比にして30対70の割合に混合した混合物を白金触媒の存在下反応させ、末端に平均0.6個のメチルジメトキシシリル基と平均1.4個のトリメトキシシリル基を併有する重合体P4を得た。

【0112】(製造例5) 製造例1で製造した重合体U1に対し、シリル化合物である3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを、重合開始剤である2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリルを用いて反応させ、末端に平均2個のトリメトキシシリル基を有する重合体P5を得た。

【0113】(製造例6) グリセリンを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロピレントリオールを得た後、精製した。これにイソシアネートプロピ

ルトリメトキシシランを加え、ウレタン化反応を行い両末端をトリメトキシシリル基に変換して、末端に平均2個のトリメトキシシリル基を有する分子量18000の重合体P6を得た。

【0114】(製造例7) 製造例1で製造した重合体U1に対し、ヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均2個のメチルジメトキシシリル基を有する重合体P7を得た。

【0115】(製造例8) 製造例7においてヒドロシリル化合物としてメチルジメトキシシランの代わりにメチルジエトキシシランを使用する以外は製造例7と同様に行い、重合体P7の代わりに末端に平均2個のメチルジエトキシシリル基を有する重合体P8を得た。

【0116】(製造例9) プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートーグライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量7000、かつ $M_w/M_n = 1.2$ のポリプロピレンオキシドを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た(残存する水酸基は0.01ミリモル/g)。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均1.3個のメチルジメトキシシリル基を有する重合体P9を得た。

【0117】(製造例10) プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートーグライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量7000、かつ $M_w/M_n = 1.2$ のポリプロピレンオキシドを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た(残存する水酸基は0.01ミリモル/g)。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均1.3個のトリメトキシシリル基を有する重合体P10を得た。

【0118】(製造例11) 水酸化カリウム触媒を用いて得られた水酸基価換算分子量3000のポリオキシブロピレンジオールにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去して末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次にクロロブロモメタンと反応させて高分子量化を行った後、続いて塩化アリルを反応させた。未反応の塩化アリルを除去し、精製して、末端にアリルオキシ基を有するポリブロピレンオキシド( $M_w/M_n = 1.9$ )を得た(残存する水酸基は0.01ミリモル/g)。これにヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端に平均1.3個のトリメトキシシリル基を有する分子量7000の重合体P11を得た。

【0119】(製造例12) 水酸化カリウム触媒を用いて得られた水酸基価換算分子量6000、かつ $M_w/M_n = 1.9$ のポリオキシブロピレンジオールを用い、製

造例1と同様の方法で末端にアリルオキシ基を有するポリブロピレンオキシドを得た(残存する水酸基は0.01ミリモル/g)。これにヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて、末端に平均1.3個のトリメトキシシリル基を有する重合体P12を得た。

【0120】(製造例13) 製造例1で製造した重合体U1に対し、ヒドロシリル化合物であるトリエトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均2個のトリエトキシシリル基を有する重合体P13を得た。

【0121】(実施例1~20および比較例1~4) 重合体P1~P13のうち、表1~3に示す重合体100部に対し、脂肪酸表面処理炭酸カルシウム100部、重質炭酸カルシウム50部、表1~3に示す可塑剤を50部または0部、チキソ性付与剤3部、表1~3に示す紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤および酸化防止剤を各1部、空気硬化性化合物5部、表1~3に示す光硬化性化合物3部、硬化触媒として2-エチルヘキサンスズ2部とラウリルアミノ-7部をあらかじめ混合したもの、またはジブチルスズビスマセチルアセトナート2部を添加して、均一に混合し硬化性組成物を得た。

【0122】この組成物の内部硬化性評価のため、組成物粘度が20℃6.5%湿度条件下で160万cpsに到達する時間を測定した。また混練した組成物を20℃、6.5%湿度下に7日、50℃、6.0%湿度下に7日養生して厚さ5mmのシートを得た。このシートの250時間後、500時間後および750時間後の表面耐候性をサンシャインウェザオメータで調べた。評価は、サンシャインウェザオメータ試験後に表面クラックが認められないものを○、ヘアクラックが認められるものを△、明らかにクラックが認められるものを×とした。結果を表1~表3に示す。

【0123】(重合体の末端基)

TM: トリメチルシリル基、DM: メチルジメトキシシリル基、TE: トリエトキシシリル基、DE: メチルジエトキシシリル基。

【0124】(空気硬化性化合物)

A: 桐油、B: 重合桐油(支那桐4号)、C: ウレタン化油(UO-5)、D: アマニ油変成アルキッド(HL-20)(A~D: トーメンケミカル社品)、E: 液状ポリブタジエンR-15HT(出光石油化学(株)製)。

【0125】(光硬化性化合物)

A: アロニクスM309、B: M400、C: M8060(A~C: 東亞合成(株)製)、D: KAYARAD(日本化薬(株)製)、E: アクリル酸フルオロアルキル(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)エステル、F: アクリル酸フルオロアルキル(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)エステル(E、F: 旭硝子(株)製)。

【0126】(紫外線吸収剤)

A : チヌビン3277、B : チヌビン213 (A、B : チバ・スペシャリティーケミカルズ品)。

【0127】(ヒンダードアミン系光安定剤)

A : アデカスタブLA-52、B : アデカスタブLA-62、C : アデカスタブLA-67、D : アデカスタブLA 63 P (A~D : 旭電化工業(株)製)、E : チヌビン144、F : チヌビン765、G : CHIMASS OPB119FL (E~G : チバ・スペシャリティーケミカルズ製)、H : サノールLS765 (H : 三共(株)製)。

【0128】(酸化防止剤)

A : スチレン化フェノール (ノクラックSP、大内新興化学)、B : 2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、C : イルガノックス245 (B、C : チバ・スペシャリティーケミカルズ製)。

【0129】(可塑剤)

A : フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、B : 分子量10000のポリオキシプロピレングリコール末端アリルエーテル、C : 4, 5-エポキシシクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)。

【0130】(硬化触媒)

A : オクチル酸スズとラウリルアミンの混合物、B : ジブチルスズビスマセチルアセトナート。

【0131】(製造例14) 特開平1-170681に記載された方法に基づき1, 4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンを開始剤として三塩化ホウ素を触媒としてイソブチレンを重合させた後脱塩化水素して製造した両末端に約92%の割合でイソプロペニル基を有する分子量が約5000のイソブチレン系重合体に塩化白金酸を触媒としてトリクロロシランを90°C 12時間で反応させ、さらにオルトギ酸メチルとメタノールを反応させることで末端に平均1. 2個のトリメトキシシリル基を有するポリイソブチレン系重合体P14を得た。

【0132】(製造例15) 特開平1-170681に記載された方法に基づき1, 4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンを開始剤として三塩化ホウ素を触媒としてイソブチレンを重合させた後脱塩化水素して製造した両末端に約92%の割合でイソプロペニル基を有する分子量が約5000のイソブチレン系重合体に塩化白金酸を触媒としてメチルジクロロシランを90°C 12時間で反応させ、さらにオルトギ酸メチルとメタノールを反応させることで末端に平均1. 2個のメチルジメトキシシリル基を有するポリイソブチレン系重合体P15を得た。

【0133】(製造例16) 末端に水酸基を有する水添ポリブタジエン (ポリテールHA、三菱化学(株)製) の末端水酸基に対して90モル%の3-イソシアネートプロピルトリメトキシシランを反応させて、末端に平均1. 3個のトリメトキシシリル基を有する水添ポリブタ

ジエン重合体P16を得た。

【0134】(製造例17) 末端に水酸基を有する水添ポリブタジエン (ポリテールHA、三菱化学(株)製) の末端水酸基に対して90モル%の3-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランを反応させて、末端に平均1. 3個のメチルジメトキシシリル基を有する水添ポリブタジエン重合体P17を得た。

【0135】(実施例21~27および比較例5~7) 重合体P14~P17のうち、表4、5に示す重合体100部に対し、膠質炭酸カルシウム100部、重質炭酸カルシウム40部、炭化水素系高沸点溶剤(日本石油化学工業(株)ハイゾール)65部、硫酸ナトリウム水和物5部、タレ止め剤1部、空気硬化性化合物5部、光硬化性化合物3部、紫外線吸収剤1部、ヒンダードアミン系光安定剤1部、酸化防止剤1部を添加して、さらに、オクチル酸スズ2部とラウリルアミン0. 7部の混合物またはジブチルスズビスマセチルアセトナート2部を混合して硬化性組成物とした。

【0136】この組成物について実施例1~20と同様の試験を行った。結果を表4、5に示す。

【0137】(製造例18) 重合体P1の100gを攪拌基つきの反応器に入れて100°Cに加熱し、そこへ滴下ロートから、アクリロニトリル15gとスチレン15gおよび2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0. 3gの溶液を攪拌しながら3時間かけて添加した。さらに2時間100°Cで加熱攪拌を続けてから、減圧下に脱気操作を行い、白濁状の重合体混合物P18を得た。

【0138】(製造例20) 重合体P1の50gおよび重合体P7の50gを攪拌機つきの反応器にいれ、トルエン50gを加えて希釈した。この混合物を100°Cに加熱し、アクリロニトリル20g、スチレン20g、グリシジルメタクリレート5g、および3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン2gに2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0. 3gを溶解した溶液を3時間かけて攪拌下滴下した。滴下終了後さらに2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0. 2gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、100°Cで3時間加熱攪拌した。得られた混合物から100°C減圧下でトルエンを留去して、白濁状の重合体混合物P20を得た。

【0139】(製造例22) 重合体P13の100gを攪拌機つきの反応器にいれた。これを100°Cに加熱し、スチレン5g、メタクリル酸メチル10g、メタクリル酸ブチル7g、メタクリル酸オクタデシル2g、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン18g、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0. 5gを溶解した溶液を3時間かけて攪拌下滴下した。滴下終了後さらに2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0. 2gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、100°Cで3時間加熱攪拌した。得られた混合物から100°C減圧下でトルエンを留去して、白濁状の重合体混合物P

22を得た。

【0140】(製造例23) 原料を重合体P13に代えて重合体P8(メチルジエトキシシリル基末端)を使用すること以外は、製造例22と同様にして重合体P23を製造した。

【0141】(実施例28~34および比較例8~10) 重合体P18~P23のうち、表6、7に示す重合体100部に対し、膠質炭酸カルシウム100部、重質炭酸カルシウム40部、可塑剤30部または0部、硫酸ナトリウム水和物5部、タレ止め剤1部、空気硬化性化

合物5部、光硬化性化合物3部、紫外線吸収剤1部、ヒンダードアミン系光安定剤1部、酸化防止剤1部を添加し、さらに、オクチル酸スズ2部とラウリルアミノO.7部の混合物またはジブチルスズビスマセチルアセトナート2部を混合して硬化性組成物とした。この組成物について実施例1~20と同様の試験を行った。結果を表6、7に示す。

#### 【0142】

【表1】

	実施 例1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	実施 例5	実施 例6	実施 例7	実施 例8	実施 例9
重合体	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P2
重合体末端基	TM	TM	TM	TM	TM	TM	TM	TM	TM
空気硬化性 化合物	A	B	C	D	E	A	A	A	A
光硬化性 化合物	A	A	B	B	C	D	A+E (1:1)	A+F (1:1)	A
紫外線吸収剤	A	A	A	A	B	B	B	B	A
光安定剤	B	A	C	D	E	F	G	H	B
酸化防止剤	C	A	B	A	A	B	C	C	A
可塑剤	A+C (1:1)	A+C (1:1)	A+C (1:1)	A+C (1:1)	A+C (1:1)	A	A+C (1:1)	B	A+C (1:1)
硬化時間 160万cps達成 時間(h)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
表面	250 hr	○	○	○	○	○	○	○	○
耐候 性	500 hr	○	○	○	○	○	○	○	○
	750 hr	○	○	○	○	○	○	○	○

#### 【0143】

【表2】

	実施 例 10	実施 例 11	実施 例 12	実施 例 13	実施 例 14	実施 例 15	実施 例 16	実施 例 17	実施 例 18
重合体	P 3	P 4	P 5	P 6	P10	P11	P12	P13	P 1
重合体末端基	TM	TM/DM	TM	TM	TM	TM	TM	TE	TM
空気硬化性化合物	A	A	A	B	B	B	B	B	A
光硬化性化合物	A	A	A	A	A	A	A	A	A+F (1:1)
紫外線吸収剤	A	A	A	A	A	A	A	A	B
光安定剤	B	B	D	D	D	E	E	E	H
酸化防止剤	A	B	B	C	C	C	C	C	C
可塑剤	C (1:1)	C (1:1)	A+C (1:1)	A	A	B	B	B	なし
硬化触媒	A	A	A	B	B	B	B	B	B
160万cps達成時間(h)	0. 5	1	0. 5	0. 5	0. 5	1. 5	1. 5	1	0. 5
表面	250 hr	○	○	○	○	○	○	○	○
耐候性	500 hr	○	○	○	○	○	○	○	○
	750 hr	○	○	○	○	○	○	○	○

【0144】

【表3】

	実施 例 19	実施 例 20	比較 例1	比較 例2	比較 例3	比較 例4
重合体	P 1	P 1	P 7	P 8	P 9	P 1
重合体末端基	TM	TM	DM	DE	DM	TM
空気硬化性化合物	なし	A	A	B	B	なし
光硬化性化合物	A	なし	A	A	A	なし
紫外線吸収剤	A	A	A	A	A	A
光安定剤	B	B	B	E	D	B
酸化防止剤	C	C	C	C	C	C
可塑剤	A+C (1:1)	A+C (1:1)	A+C (1:1)	B	A	A+C (1:1)
硬化触媒	A	A	A	B	B	A
160万cps達成時間(h)	0. 5	0. 5	4	8	7	0. 5
表面	250 hr	○	○	○	○	△
耐候性	500 hr	○	○	○	○	△
	750 hr	△	△	○	○	△~×

【0145】

【表4】

	実施 例 21	実施 例 22	実施 例 23	実施 例 24	実施 例 25
重合体	P14	P14	P16	P14/P15 (1:1)	P14/P15 (1:1)
重合体末端基	TM	TM	TM	TM/DM	TM/DM
空気硬化性化合物	A	A	A	A	A
光硬化性化合物	A	A	A	A	A
紫外線吸収剤	A	A	A	A	A
光安定剤	B	B	B	B	B
酸化防止剤	C	C	C	C	C
硬化触媒	A	B	A	A	B
160万cps達成時間 (h)	1	0.5	1	2	1.5
表面	1000 hr	○	○	○	○
耐候	2000 hr	○	○	○	○
性	3000 hr	○	○	○	○

【0146】

【表5】

	実施 例 26	実施 例 27	比較 例 5	比較 例 6	比較 例 7
重合体	P14	P14	P15	P17	P14
重合体末端基	TM	TM	DM	DM	TM
空気硬化性化合物	なし	A	A	A	なし
光硬化性化合物	A	なし	A	A	なし
紫外線吸収剤	A	A	A	A	A
光安定剤	B	B	B	B	B
酸化防止剤	C	C	C	C	C
硬化触媒	A	B	A	A	A
160万cps達成時間 (h)	1	0.5	4.5	5	1
表面	1000 hr	○	○	○	△
耐候	2000 hr	○~△	○	○	△
性	3000 hr	△	△	○	×

【0147】

【表6】

	実施 例 28	実施 例 29	実施 例 30	実施 例 31	実施 例 32
重合体	P18	P18	P18	P20	P22
重合体末端基	TM	TM	TM	TM/TM	TE
空気硬化性化合物	A	B	B	A	B
光硬化性化合物	A	A	A	B	A
紫外線吸収剤	A	A	A	A	A
光安定剤	B	A	A	C	E
酸化防止剤	C	A	A	B	C
可塑剤	A+C (1:1)	B	なし	A+C (1:1)	B
硬化触媒	A	B	B	A	B
160万cps達成時間 (h)	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5
表面耐候性	250 hr 500 hr 750 hr	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○

【0148】  
【表7】

	実施 例 33	実施 例 34	比較 例8	比較 例9	比較 例10
重合体	P18	P18	P21	P23	P18
重合体末端基	TM	TM	DM	DE	TM
空気硬化性化合物	なし	A	A	B	なし
光硬化性化合物	A	なし	B	A	なし
紫外線吸収剤	A	A	A	A	A
光安定剤	B	B	C	E	B
酸化防止剤	C	C	B	C	C
可塑剤	A+C (1:1)	A+C (1:1)	A+C (1:1)	B	A+C (1:1)
硬化触媒	A	A	A	B	A
160万cps達成時間 (h)	0. 5	0. 5	3	4. 5	0. 5
表面耐候性	250 hr 500 hr 750 hr	○ △ △	○ ○ △	○ ○ ○	△ ○~△ △~×

## 【0149】

化性および表面耐候性に優れるという効果を有する。

【発明の効果】本発明の室温硬化性組成物はきわめて硬

フロントページの続き

(72)発明者 林 朋美  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

F ターム(参考) 4J002 AC072 AC082 AE052 BB201  
BC031 BF011 BF021 BG011  
BG041 BG051 BG061 BG072  
BG101 BL001 BL012 BL022  
BQ001 CD162 CD191 CD202  
CF171 CG021 CH051 CH052  
CK022 CP032 CP131 CP181  
EG046 EG076 EH070 EN006  
FD010 FD020 FD030 FD090  
FD150 FD156 FD340 GH00  
GJ01 GJ02